

炭素単層ナノチューブによる水素吸蔵の

分子シミュレーション

丸山 茂夫

Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Storage

with Single Walled Carbon Nanotubes

Shigeo MARUYAMA

The hydrogen storage mechanism of SWNTs was studied through molecular dynamics simulations. Assuming the simple adsorption of hydrogen to the surface of SWNTs, potential forms between  $H_2-H_2$  and  $C-H_2$  were both expressed by Lennard-Jones functions. Fixing the relative coordinates of carbon atoms to the center of mass of each SWNT, the center of mass motion was modeled with the van der Waals force between them. Small bundles of (8,8), (10,10) and (12,12) SWNTs were simulated. In order to realize the adsorption between SWNTs within reasonable simulation period, the van der Waals energy between tubes was once decreased and recovered. While the amount of hydrogen adsorption *inside* SWNTs increased with increasing diameter, adsorption *between* tubes was almost constant. Total amount of hydrogen adsorption for 77K and 15 MPa system was predicted as 6.9, 7.7, and 8.1 wt % for (8,8), (10,10), and (12,12) bundles, respectively.

## 1 . はじめに

車載用燃料電池の水素供給源として、新しい炭素材料である単層炭素ナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT)<sup>(1-3)</sup>を用いることによって極めて高い単位質量あたりの水素吸蔵量が達成できる可能性が示唆されている<sup>(4)</sup>。比較的高純度なSWNTを用いた実験によって、80 K, 120 気圧で 8 wt % 程度以上の水素吸蔵や<sup>(5)</sup>、室温 100 気圧で 4.2 wt % の水素吸蔵能力などの報告がされている<sup>(6)</sup>。一方、モンテカルロ法を用いたシミュレーションによって水素吸着特性を説明することも試みられている<sup>(7,8)</sup>。ところが、水素吸蔵のメカニズムに関しては未知の部分が多く、物理吸着であるか化学吸着であるのか、SWNTの外側に吸着するのかチューブ内部への吸着が重要なのかについてさえ議論のあるところである。そこで、本研究においては物理吸

着のみが可能との仮定の下で，分子動力学法によって，炭素ナノチューブが整列したバンドルによる水素分子吸着を計算し，バンドル状の SWNT を押し分けて水素分子が吸着する様子のシミュレーションを行い，SWNT 内外の水素吸着量を見積もった．

## 2．計算方法

水素分子のように分子の質量が小さい場合に，低温では量子効果が顕著となることが知られているが，車載用燃料電池の水素供給源として用いる場合には液体窒素温度より低温での利用は考えにくく，この範囲内では量子効果は比較的小さいと見積もられる<sup>(7)</sup>．さらに，必然的に大規模な計算となることから本研究においては量子効果は無視して古典的に取り扱う．水素分子の振動・回転の自由度は無視して，水素分子間のポテンシャルを以下の

Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルで近似し，古典的に知られたパラメータを用いる．

$$U = 4\varepsilon\left\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\right\} \quad (1)$$

ここで， $\varepsilon_{\text{HH}} = 3.180 \text{ meV}$ ， $\sigma_{\text{HH}} = 2.928 \text{ \AA}$ とした．水素分子とSWNTとの相互作用に関しては，第1次近似としてグラファイトへの水素分子の吸着実験を参照し炭素原子と水素分子の間ポテンシャルをLennard-Jones関数で近似して， $\varepsilon_{\text{HC}} = 2.762 \text{ meV}$ ， $\sigma_{\text{HC}} = 3.179 \text{ \AA}$ とした．

SWNTの半径とカイラルキーの幾何学形状をユニークに決定する指数( $n$ ,  $m$ )が知られている<sup>(3)</sup>．グラファイト面上の一つの6員環を基準とし，隣り合う6員環の方向へのベクトル $\mathbf{A}_1$ とこれと $60^\circ$ の角をなす別の6員環方向へのベクトル $\mathbf{A}_2$ を定義し， $n\mathbf{A}_1+m\mathbf{A}_2$ だけ移動した6員環が元の6員環とちょう

ど重なるようにグラファイト面を丸めると一つの SWNT ができる . Fig. 1 に示す (10,10) の幾何学構造が実験的<sup>(2)</sup>によく知られており , このような  $(n, n)$  タイプの SWNT は , 切断面の形状からアームチェア型と呼ばれる . 本研究では , この (10,10) SWNT と , 同じアームチェア型で半径の異なる (8,8) と (12,12) を比較した .

ナノチューブ内の炭素原子間の振動は無視し , 炭素間のポテンシャルとしては , Fig. 2 のようにバンドルをなす SWNT 間に働くファンデルワールス力のみを考慮する . グラファイトの層間におけるファンデルワールス力を炭素原子あたりの Lennard-Jones(12-6)ポテンシャルで表現すると  $\epsilon_{CC} = 2.40 \text{ meV}$  ,  $\sigma_{CC} = 3.37 \text{ \AA}$  で表せる . 個々の炭素原子間のポテンシャルと等価となるように 2 本の SWNT 間の積分型ポテンシャルを式(2)のように決めた .

$$U_{TT} = \alpha \varepsilon_{tt} \left\{ \left( \frac{\sigma_{TT}}{r - d_0} \right)^8 - 2 \left( \frac{\sigma_{TT}}{r - d_0} \right)^4 \right\} \quad (2)$$

ここで，Fig. 2 に示すように， $\sigma_{TT}$  はチューブ間の長さスケール， $d_0$  は SWNT の直径， $\varepsilon_{TT}$  は長さあたりのエネルギースケールで，後述のシミュレーションにおいては，これに任意の係数  $\alpha$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) を掛けて仮想的にファンデルワールス力を変化させた．表 1 にそれぞれの SWNT におけるパラメータを示す．なお，式(2)の関数形のべき指数 8 と 4 は，個々の炭素原子間のポテンシャルの総和を最もよく表現するように選んだが，引力は，面-面の炭素原子間の相互作用，斥力は，面-原子間の相互作用が重要であると考えるとつじつまがあう．

計算の初期分子配置としては，Fig. 3 に示すように 6 面を周期境界条件とした  $100 \times 34.4574 \times 200 \text{ \AA}$  の系に 7 本の SWNT をその軸方向ではちょうど周期

境界で連続となるように配置した．ここで，チューブ内部への吸着は別に取り扱うことにした．水素分子は SWNT の上下に合計 9504 個 fcc 構造で配置した．運動方程式の数値積分にはベルレの蛙飛び法を用い，時間刻みは 5 fs とした．また，必要に応じて速度スケーリングによる温度制御を加えた．

### 3．結果と考察

Fig. 4(a-d)に(10,10) SWNT に対する吸着プロセスの代表的なスナップショットを Fig. 5 の温度・圧力・吸着数などの時間履歴と対応させて示す．温度 77 K に速度スケーリングを行って，吸着の様子を観察したのが Fig. 4(a)と Fig. 5(a)であり，500 ps の間には，バンドルの外側のみでの吸着が観察された．その後，可能なシミュレーション時間内で水素分子を SWNT の間に吸着させるために，SWNT 間のファ



ンデルワールス力を弱め  $\alpha = 0.02$  とすると ,Fig. 4(b) に示すように急激に SWNT を押し広げて水素分子が入り込む様子が観察された . このとき , Fig. 5(b) では ,  $\alpha$  の減少による SWNT 間のポテンシャルの増加によるポテンシャルのジャンプ , 吸着熱による温度上昇とこれに伴う圧力上昇が観察される . その後 , Fig. 5(c) のプロセスで温度制御を行うことによって SWNT 間の平均距離がおよそ  $2 \text{ \AA}$  に落ち着き , 1 層あるいは 2 層の水素分子が挟まれる . この後 ,  $\alpha = 1$  に復活させたが , 吸着構造にはほとんど変化がなく , Fig. 4(d) の構造に至った . (8,8) および (12,12) についても同様のプロセスで最終的な吸着構造を得た . ただし , (12,12) に関しては ,  $\alpha = 0.02$  では 500 ps 程度の時間内では SWNT の間への水素の吸着は観察されず ,  $\alpha = 0.01$  としたものを最初に用いた . このような計算で求めた最終的な吸着分子数  $N_{\text{Aout}}$  を表 2

に示す．これらの 3 種類のナノチューブに関する限り  $N_{Aout}$  は，炭素原子数  $N_C$  にほぼ比例しており，いずれの場合も水素の吸蔵量は 5.2 wt% 程度となる．

現実のナノチューブの水素吸蔵の場合に，ナノチューブ先端のフラーレンキャップが開いていれば，SWNT の内部の空間も水素吸蔵に利用可能である．チューブ内部への吸着量を見積もるために，周期境界で連続しない SWNT についてシミュレーションを行い(図 6)，チューブ内部の吸着水素分子数  $N_{Ain}$  を求めた． $N_{Ain}$  は，チューブ半径が大きくなるほど相対的に大きくなった．結果的にすべてのチューブの内部にも吸着したと考えた全水素吸蔵量(表 2 の Rate)は，半径の大きなナノチューブが有利となる．これは，初期的な実験からの見積もり<sup>(4)</sup>とも定性的に一致する．

## 文献

- (1) S. Iijima, *Nature*, **354** (1991), 56.
- (2) A. Thess et al., *Science*, **273**, (1996), 483.
- (3) M. S. Dresselhaus et al., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (1996), Academic Press, 144.
- (4) A. C. Dillon et al., *Nature*, 386 (1997), 377.
- (5) Y. Ye et al., *Appl. Phys. Lett.*, **74**-16 (1999), 2307.
- (6) C. Liu et al., *Science*, **286** (1999), 1127.
- (7) Q. Wang & J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **110**-1 (1999), 577.
- (8) F. Darkrim & D. Levesque, *J. Chem. Phys.*, **109**-12 (1998), 4981.

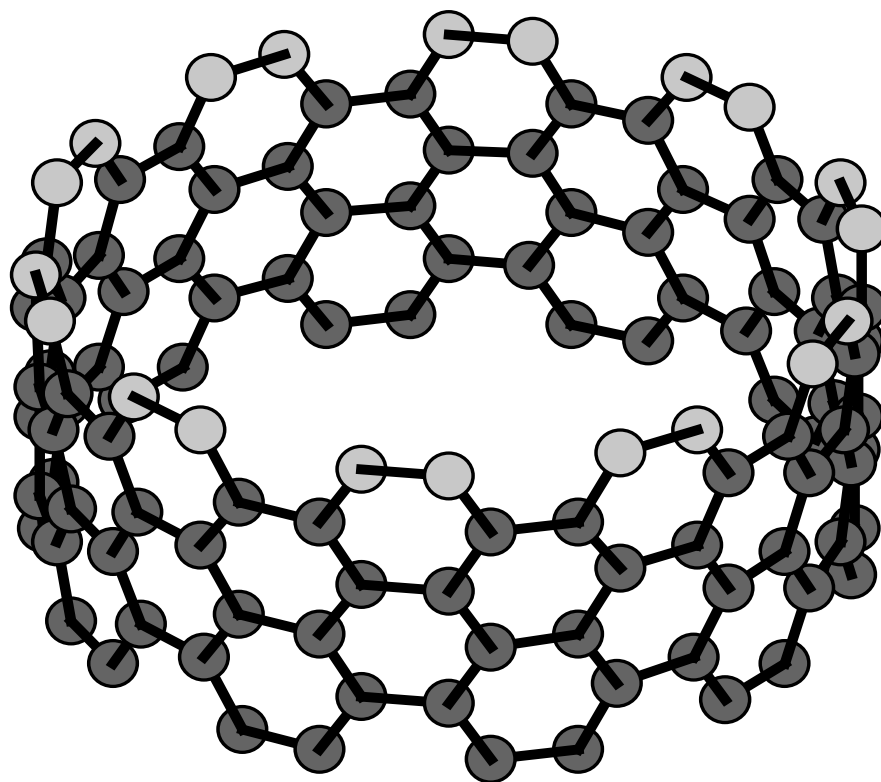


Fig. 1 Structure of (10,10) SWNT.

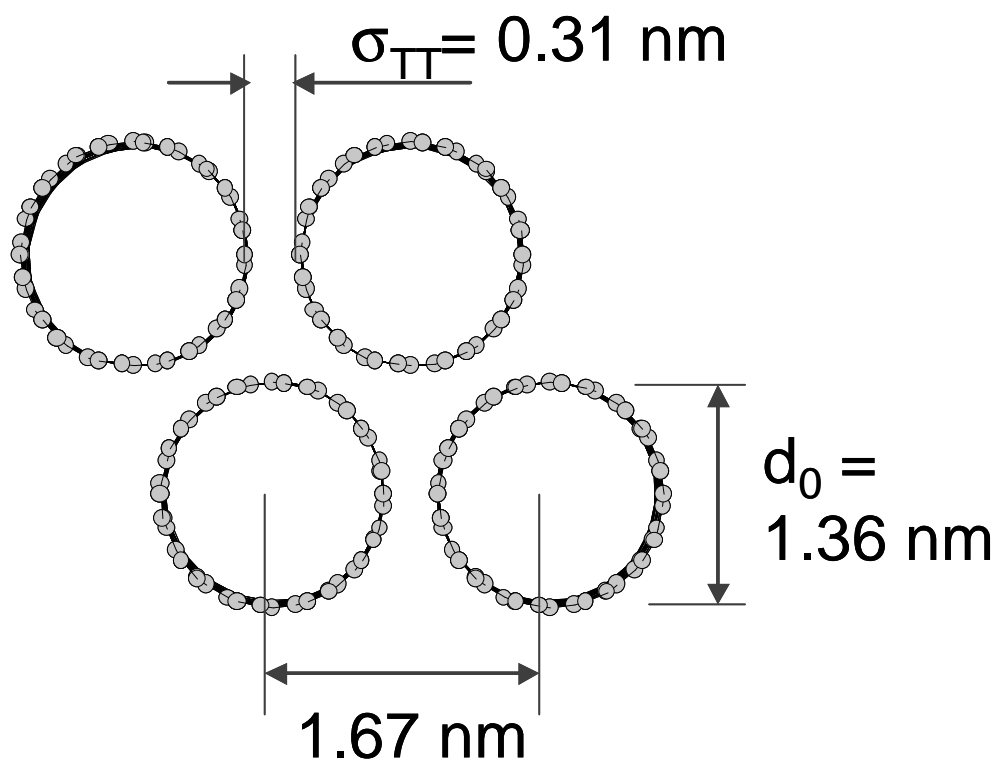


Fig. 2 Bundle of (10,10) SWNTs.

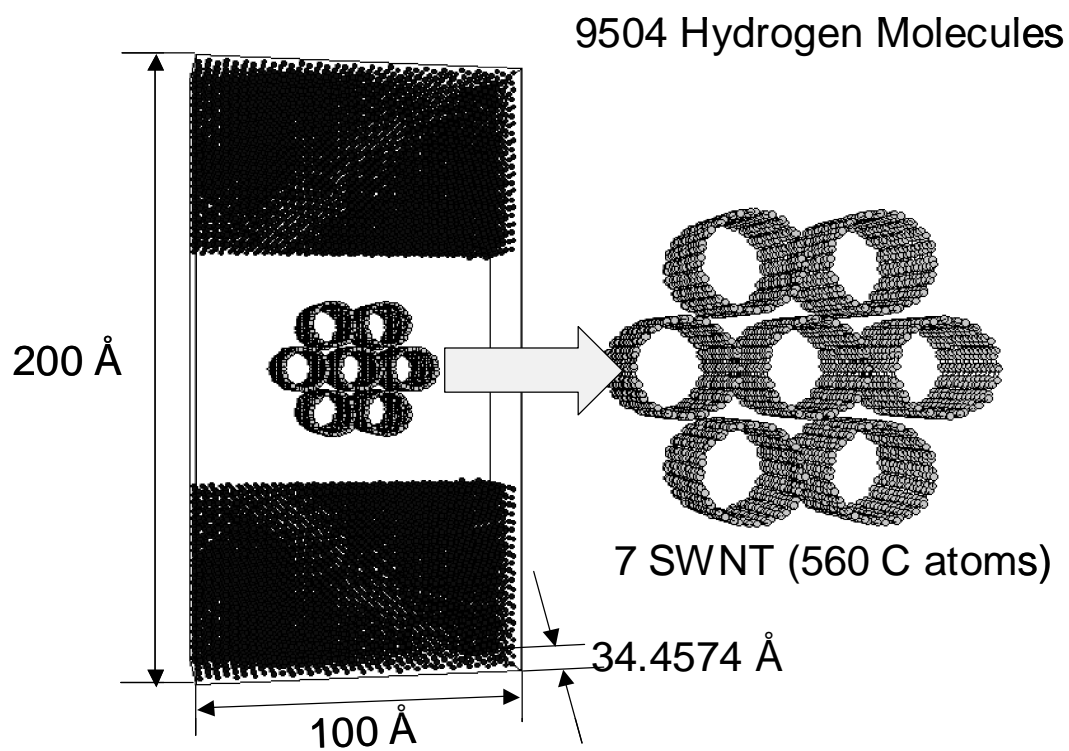
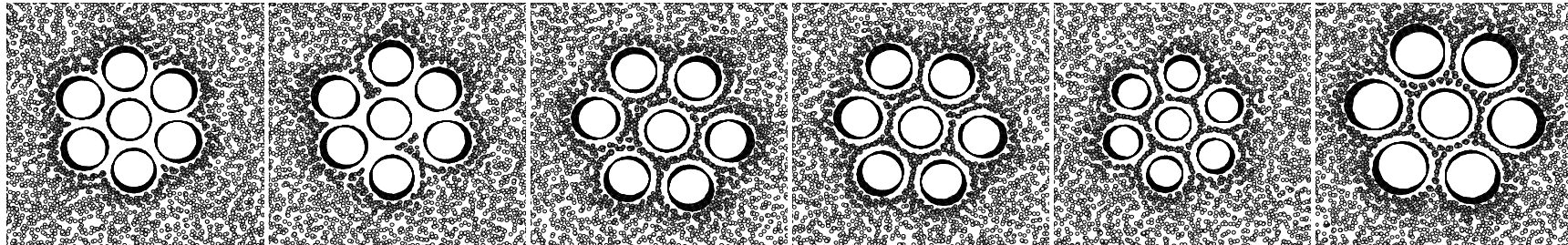


Fig. 3 Initial configuration for (10,10) SWNTs.



(a) (10,10) 500 ps    (b) (10,10) 510 ps    (c) (10,10) 1000 ps    (d) (10,10) 1500 ps    (e) (8,8) 1500 ps    (f) (12,12) 1500ps

Fig. 4 Adsorption of hydrogen molecules between each SWNT. (a) No intrusion,  $\alpha = 1$ ; (b) During intrusion,  $\alpha = 0.02$ ; (c) Stable absorption,  $\alpha = 0.02$ ; (d) Final,  $\alpha = 1$ ; (e) Final structure for (8,8); (f) Final structure for (12,12)

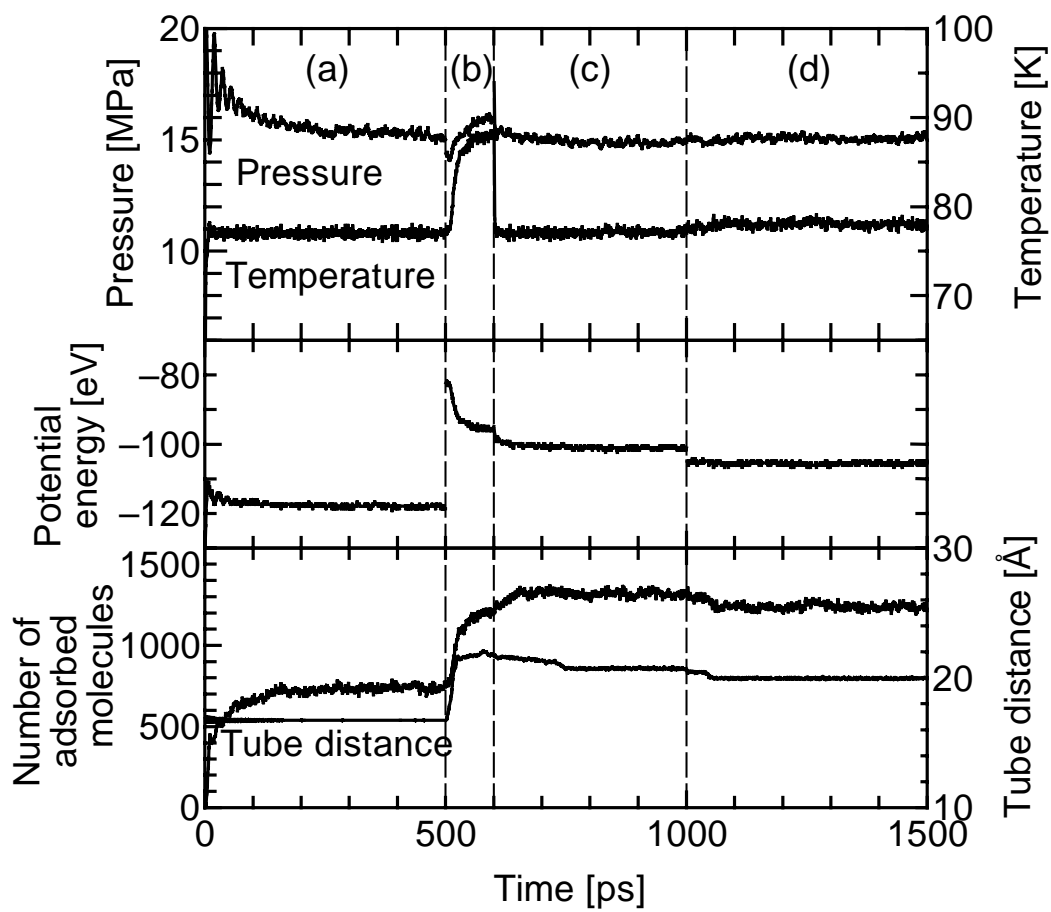


Fig. 5 Adsorption between (10,10) SWNTs. (a)  $\alpha = 1$ ,  $T$ : const., (b)  $\alpha = 0.02$ , (c)  $\alpha = 0.02$ ,  $T$ : const., (d)  $\alpha = 1$ .



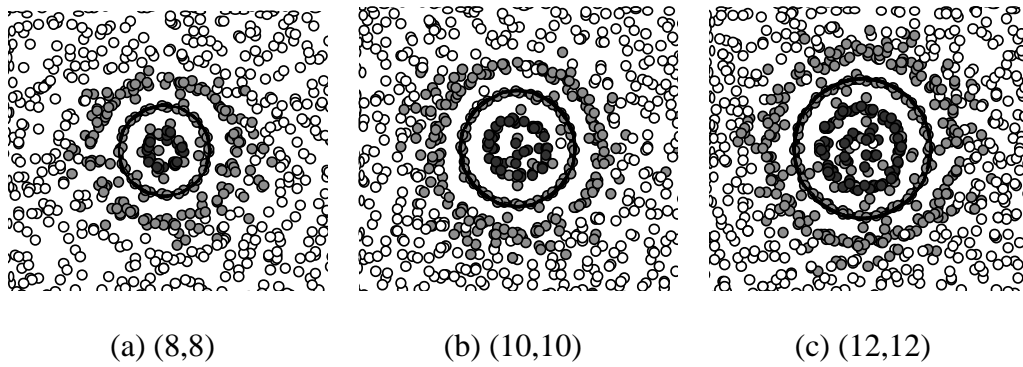


Fig. 6 Hydrogen storage inside each SWNT

Table 1 Potential parameters between SWNTs

Tube	$d_0$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$\epsilon_{TT}$ [meV/Å]	$E_c$ [meV]	$N_C$
(8, 8)	10.856	3.157	79.19	18.27	448×7
(10, 10)	13.570	3.149	89.50	16.52	560×7
(12, 12)	16.283	3.147	98.88	15.21	672×7

Table 2 Final amount of hydrogen absorption

Tube	$p$ [MPa]	$U$ [eV]	$r$ [Å]	$N_{Aout}$	$N_{Ain}/N_C$	Rate [wt %]
(8, 8)	15.0	-97.6	16.8	980	32/320C	6.88
(10, 10)	15.1	-105.6	20.0	1240	57/400C	7.65
(12, 12)	15.5	-116.0	22.3	1430	88/480C	8.12